

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-138561

(43) Date of publication of application: 30.05.1995

(51)Int.Cl.

CO9K 11/06 HO5B 33/14

(21)Application number: 05-288353

(71)Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing:

17.11.1993 (

(72)Inventor: AZUMA HISAHIRO

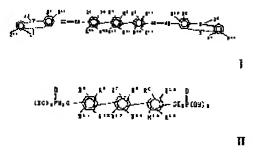
HOSOKAWA CHISHIO KUSUMOTO TADASHI

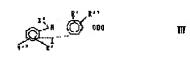
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the element containing a compound having excellent hole transport properties, being resistant to crystallization even when made into an element and having good heat stability, and being excellent in film thinness by using a styryl compound of a specified structure.

CONSTITUTION: A styryl compound of a terphenylene derivatie, represented by formula I (wherein R1 to R20 are each H, halogen, 1–6C alkyl, alkoxyl, 6–18C aryloxyl, phenyl, amino, substituted amino or hydroxyl, provided that any two adjoining members of them may be combined with each other to form a five- or six-membered ring; Z1 and Z2 are each H, 1–6C alkyl, 6–20C aryl, 7–20C aralkyl or a bond to the adjacent benzen ring, and dotted lines 1 and 2 represent that the related groups may be combined with each other to form a heterocyclic structure) is used for the luminous layer, hole injection and transport layer, etc., of an organic electroluminescent element. A compound of formula I





can be obtained, for example, by condensing a phosphonic ester of formula II with an aldehyde compound of formula III or IV in the presence of a base.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of

15.04.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-138561

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

FΙ

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06 H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 26 頁)

(21)出願番号

特顯平5-288353

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

(22)出顧日 平成5年(1993)11月17日

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 東 久洋

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(72)発明者 楠本 正

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

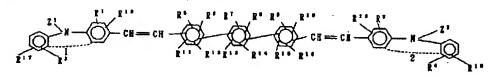
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 正孔輸送性に優れるとともに、素子化しても 結晶化することのない熱安定性の良好な化合物を含有す る薄膜性に優れる有機エレクトロルミネッセンス素子を* *提供すること。

【構成】 一般式(1)

【化1】



..(1)

〔式中の各記号は明細書に記載のとおりである。〕で表 されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物を含有す ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子 である。

【特許請求の範囲】 【請求項1】 --般式(I)

*【化1】

. . . (1)

〔式中、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロ 10 定構造のスチリルアミン化合物を含有する薄膜性に優れ ゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6の アルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、フ ェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示し、 またその中の隣接する2つが、たがいに結合して飽和若 しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよく、さ らにR°とR′, R°とR°, R''とR''及びR''とR 1,は、たがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又 は6員環を形成してもよい。 Z¹ 及び Z² は、それぞれ 独立に水素原子,炭素数1~6のアルキル基.置換基を 有する若しくは有しない炭素数6~20のアリール基, 置換基を有する若しくは有しない炭素数7~20のアラ ルキル基又は隣接するベンゼン環に結合する結合手を示 す。また、該置換基とは炭素数1~6のアルキル基,炭 素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリール オキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ 基,水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は 単一でも複数置換されていてもよい。点線1及び2はそ れぞれ連結することにより複素環構造をとりうることを 示す。〕で表されるターフェニレン誘導体のスチリル化 合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネ ッセンス素子。

【請求項2】 一般式(I)で表されるスチリル化合物 を一対の電極間に挟持してなる請求項1記載の有機エレ クトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が一般式(I)で表されるスチリ ル化合物からなるものである請求項1記載の有機エレク トロルミネッセンス素子。

【請求項4】 正孔注入輸送層が一般式(1)で表され るスチリル化合物からなり、かつ一般式(1)におい て、R¹~R¹の中の少なくとも一つが、炭素数1~6 のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6 ~18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、層 換アミノ基, 水酸基又はハロゲン原子である請求項1記 載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は新規な有機エレクトロル ミネッセンス素子(以下、EL素子と略記する。)に関 する。さらに詳しくは、正孔輸送性に優れるとともに、 素子化しても結晶化することのない熱安定性の良好な特 50 有する薄膜性に優れた有機EL素子を提供することを目

た有機EL素子に関するものである。

[0002]

【従来の技術】電界発光を利用したEL素子は、自己発 光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐 衝撃性に優れるという特徴を有しており、薄型ディスプ レイ素子、液晶ディスプレイのバックライト、平面光源 などに用いられている。現在実用化されているEL素子 は、分散型EL素子である。この分散型EL素子は、数 10 V、10 k H z 以上の交流電圧を必要とするため駆 動回路が複雑である上、製造コストが高く、かつ輝度や 耐久性が不充分であるなどの欠点を有している。 【0003】一方、有機薄膜EL素子は、駆動電圧が1 ○V程度まで低下させることができ、高輝度に発光する ため近年盛んに研究が行われ、多くの有機薄膜EL素子 が開発されており、例えば、「App1. Phys. Lett.」第

151巻, 第913~915ページ(1987年)、特 開昭59-194393号公報、米国特許第4,53 9,507号明細書、特開昭63-295695号公 報、米国特許第4,720,432号明細書、特開昭6 3-264692号公報などが報告又は提案されてい る。これらにおいては、陽極、正孔注入輸送層、発光層 及び陰極からなる電界発光素子が開示されており、具体 的には、正孔注入輸送材料として芳香族第三級アミン が、また発光材料としてアルミニウムキレート錯体が代 表的な例として挙げられている。また、この他にも正孔 輸送性の発光材料も知られており、このようなものの代 表例として、トリフェニルアミン骨格を有するスチリル アミン化合物を挙げることができる。具体的な例として は、特開平3-35083号公報、特開平3-5428 9号公報, 特開平3-163188号公報, 特開平3-200889号公報、特開平4-348183号公報な どに記載されているものが挙げられる。しかしながら、 これらの化合物は正孔輸送性に優れているものの、結晶 化しやすく、薄膜性に優れる有機EL素子が得られにく いという欠点を有している。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 事情のもとで、正孔輸送性に優れるとともに、素子化し ても結晶化することのない熱安定性の良好な化合物を含

的としてなされたものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のターフェニレン誘導体のスチリル化合物を発光層や正孔注入輸送層などに用いること*

*により、その目的を達成しうるととを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、一般式(1)

【0006】 【化2】

$$- CH = CH - CH = CH - CH = CH - CH$$

(3)

【0007】〔式中、R¹~R²ºは、それぞれ独立に水 素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭 素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリール オキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水 酸基を示し、またその中の隣接する2つがたがいに結合 して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成して もよく、さらにR°とR', R°とR', R"とR"及 びR11とR11は、たがいに結合して飽和若しくは不飽和 の5員環又は6員環を形成してもよい。 Z¹ 及び Z² は それぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、 置換基を有する若しくは有しない炭素数6~20のアリ ール基、置換基を有する若しくは有しない炭素数7~2 0のアラルキル基又は隣接するベンゼン環に結合する結 合手を示す。また、該置換基とは炭素数1~6のアルキ ル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18の アリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、 ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置 換基は単一でも複数置換されていてもよい。点線1及び 2はそれぞれ連結することにより複素環構造をとりうる ことを示す。〕で表されるターフェニレン誘導体のスチ リル化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロ ルミネッセンス素子を提供するものである。本発明の有 機EL素子においては、一般式(1)

[0008]

[1L3]

【0009】で表されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物(以下、スチリルアミン化合物と称す。)が用いられる。上記一般式(I)において、R¹ ~R²⁰は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~6のアルキル基、炭素数 1~6のアルコキシ基、炭素数 6~18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示す。該炭素数 1~6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロビル基、イソプロビル基、n-ブチル基、イソプロビル基、n-ブチル基、

sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基などが、炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロボキシ基、イソプロボキシ基、n-ブチルオキシ基、イソプロボキシ基、n-ベキシルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などが、炭素数6~18のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基やナフチルオキシ基などが挙げられる。また、置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0010】また、該 R^1 ~ R^2 "は、その中の隣接する2つがたがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよく、さらに R^6 と R^7 , R^8 と R^9 , R^{12} と R^{13} 及び R^{14} と R^{13} は、たがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよい。例えば R^6 と R^7 及び R^{14} と R^{13} が、たがいに結合して飽和5員環を形成する場合には、

[0011]

【化4】

又は

40

$$(R^{18})R^{17} \xrightarrow{R^{3}} R^{19}(R^{20})$$

$$(R^{4}) \qquad (R^{2})$$

【0012】で表されるものなどが挙げられる。また、中心骨格のターフェニレンの結合部位については、oー, mー, pーのいずれでもよい。この一般式(I)で表されるスチリルアミン化合物を正孔注入輸送層に用いる場合は、特にR'~R'の中の少なくとも一つが、水素原子以外のもの、すなわち炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のア50 リールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ

基、水酸基又はハロゲン原子であるものが好適である。 【0013】Z¹及びZ'は、それぞれ独立に水素原 子, 炭素数1~6のアルキル基, 置換基を有する若しく は有しない炭素数6~20のアリール基、置換基を有す る若しくは有しない炭素数7~20のアラルキル基又は 隣接するベンゼン環に結合する結合手を示す。該炭素数 1~6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル 基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、 イソブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソ ては、例えばフェニル基、ナフチル基、ターフェニル 基、アントラニル基、ビレニル基、ペリレニル基など が、該炭素数7~20のアラルキル基としては、例えば ベンジル基やフェネチル基などが挙げれらる。また、置 換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、 イソプロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec*

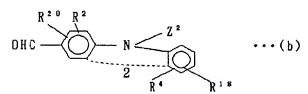
* - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、t - ペン チル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシ ル基などの炭素数1~6のアルキル基、メトキシ基、エ トキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチル オキシ基、イソペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ 基, n-ヘキシルオキシ基などの炭素数1~6のアルコ キシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基などの炭素数 6~18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、 ヘキシル基などが、該炭素数6~20のアリール基とし 10 シアノ基, ニトロ基, 水酸基又はハロゲン原子が挙げら れ、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよ い。さらに、点線1及び2は、それぞれ連結することに より複素環構造、具体的には、

> [0014] 【化5】

【0015】で表されるカルバゾール環、あるいは ※【化6】

[0016]

又は



【0017】で表されるアクリジン環構造をとりうると ★〈方法1〉 とを示す。上記一般式(1)で表されるスチリルアミン 一般式(a) 化合物は、種々の公知の方法によって製造することがで [0018] きる。具体的には、次の2つの方法が挙げられる。 **★**40 [化7]

R⁶ R⁷ R B R B R 1 0 CHO ··· (c)

【0019】〔式中、Rは炭素数1~4のアルキル基又 はフェニル基を示し、R'~R'6は前記と同じであ る。〕で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

[0020] [化8]

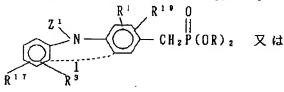
(5)

又は

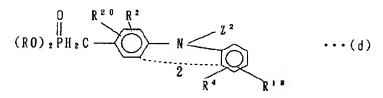
【0021】 (式中、R¹~R¹, R¹'~R'', Z¹, Z², 1及び2は前記と同じである。〕で表されるアル デヒド化合物とを、塩基存在下で縮合させる方法 (Wi ttig反応又はWittig-Horner反応) に より製造することができる。

*〈方法2〉 一般式(c) [0022] [(19)

【0023】〔式中、R'~R'6は前記と同じであ * [0024] る。〕で表されるジアルデヒド化合物と、一般式(d)※



又は



【0025】(式中、R, R¹~R¹, R¹′~R²°, Z ホスホン酸エステルとを、塩基存在下で縮合させる方法 (Wittig反応又はWittig-Horner反 応) により製造することができる。前記製造方法におい ては、通常反応溶媒が用いられる。該反応溶媒として は、炭化水素類、アルコール類、エーテル類が好まし く、具体的には、メタノール; エタノール; イソプロパ ノール; ブタノール; 2-メトキシエタノール; 1, 2 -ジメトキシエタン;ビス(2-メトキシエチル)エー テル;ジオキサン;テトラヒドロフラン;トルエン;キ シレン:ジメチルスルホキシド: N, N-ジメチルホル 50 上記一般式(I)で表されるスチリルアミン化合物の具

ムアミド; N-メチルピロリドン; 1, 3-ジメチル- 1 , Z^{1} , 1及び2は前記と同じである。〕で表される 40 2 – イミダゾリジノンなどが挙げられる。特に、テトラ ヒドロフラン及びジメチルスルホキシドが好適である。 【0026】また、縮合剤として、例えば水酸化ナトリ ウム、水酸化カリウム、ナトリウムアミド、水素化ナト リウム, n-ブチルリチウム, ナトリウムメチラート, カリウム t - ブトキシドなどが好ましく用いられ、特に n-ブチルリチウム及びカリウム t-ブトキシドが好適 である。反応温度は、使用する原料の種類などにより異 なり、一概に定めることはできないが、通常は0~10 0℃の範囲、好ましくは0℃~室温の範囲で選ばれる。

【化11】

体例としては、以下に示す化合物(1) \sim (31)を挙 げることができるが、もちろんこれらに限定されるもの

* [0027] ではない。

ĆН³

(3)

[0028] 【化12】

(2)

(5)
$$(6)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

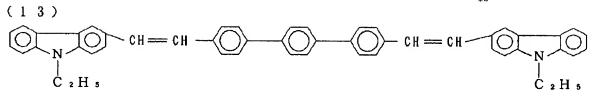
$$(7)$$

$$(7)$$

(7)

[0029] [作13]

【化14】 [0030]



$$CH = CH$$

$$CH = CH$$

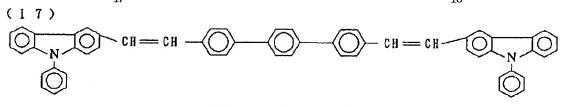
$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{4}H_{5}$$

$$C = CH$$

[0031] [化15]

17



$$C:H:$$

$$CH = CH$$

$$C:H:$$

$$C:H:$$

[0032]

【化16】

[0033]

[0034]

40 【化18】

$$(29)$$

$$(R_{3})$$

(13)

[0035]

【化19】

H₃ CO
$$\longrightarrow$$
 N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow CH = CH \longrightarrow C

【0036】とのようにして得られた本発明の前記一般 式(I)で表されるスチリルアミン化合物は、EL素子 における発光材料又は正孔注入輸送材料として有効であ る。このスチリルアミン化合物を発光層とする場合は、 例えば蒸着法, スピンコート法, キャスト法などの公知 の方法によって、一般式(1)のスチリルアミン化合物

∾

分子堆積膜とすることが好ましい。ここで、分子堆積膜 とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜 や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形 成された膜のことであり、例えば蒸着膜などを示すが、 通常との分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分 子累積膜)とは区別することができる。また、該発光層 を薄膜化することにより形成することができるが、特に 50 は、特開昭59-194393号公報などに開示されて

いるように、樹脂などの結着剤と該化合物とを、溶剤に 溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などに より薄膜化し、形成することができる。このようにして 形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適 宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nmないし 5μmの範囲で選定される。

【0037】 このE L 素子における発光層は、(1)電 界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入 することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注 入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電 10 子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電 子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発 光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の 注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあっ てもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大 小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動するこ とが好ましい。この発光層に用いる前記一般式(I)で 表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0 e V程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物 を選べば、比較的正孔を注入しやすい。また電子親和力 20 る。 は2.8 e V程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰 極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電 子,正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍 光性が強いため、該化合物やその会合体又は結晶などの 電子と正孔の再結晶時に形成された励起状態を光に変換 する能力が大きい。

【0038】本発明の化合物を用いたEL素子の構成 は、各種の態様があるが、基本的には、一対の電極(陽 極と陰極)間に、前記発光層を挟持した構成とし、これ に必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在さ せればよい。介在方法としては、ポリマーへの混ぜ込み や同時蒸着がある。具体的には、(1)陽極/発光層/ 陰極, (2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極,

(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰 極, (4)陽極/発光層/電子注入層/陰極などの構成 を挙げることができる。該正孔注入輸送層や電子注入層 は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光 性能が一段と向上する。また、前記構成の素子において は、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該 基板については特に制限はなく、従来EL素子に慣用さ れているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック、石 英などからなるものを用いることができる。

【0039】とのEL素子における陽極としては、仕事 関数の大きい(4 e V以上)金属,合金,電気伝導性化 合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好まし く用いられる。とのような電極物質の具体例としてはA uなどの金属、Cul, ITO、SnO, ZnOなど の誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電 極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜 を形成させることにより作製することができる。この電 50 5,402 号明細書,同3,820,989 号明細書,同3,5

極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大 きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵 抗は数百Ω/□以下が好ましい。 さらに膜厚は材料にも よるが、通常10nmないし1μm, 好ましくは10~ 200nmの範囲で選ばれる。

【0040】一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 e V以下)金属,合金,電気伝導性化合物及びこれ らの混合物を電極物質とするものが用いられる。このよ うな電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウ ムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシ ウム/銅混合物、Al/AlO、、インジウムなどが挙 げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッ タリングなどの方法により、薄膜を形成させることによ り、作製することができる。また、電極としてのシート 抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm ないし1μm, 好ましくは50~200nmの範囲で選 ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰 極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光 を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合であ

【0041】本発明の化合物を用いるEL素子の構成 は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又 は(3)の構成のEL素子における正孔注入輸送層は、 正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入され た正孔を発光層に伝達する機能を有し、との正孔注入輸 送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、よ り低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その 上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子 は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障 壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子 の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とす

【0042】前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達 化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて 陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層 へ伝達しうる化合物であって、例えば10°~10°V /cmの電界印加時に、少なくとも10-6cm'/(V ・秒)の正孔移動度をもつものが好適である。このよう な正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有 40 するものであれば特に制限はなく、従来、光導電材料に おいて、正孔の電荷輸送材として慣用されているものや EL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中 から任意のものを選択して用いることができる。

【0043】該電荷輸送材としては、例えばトリアゾー ル誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記 載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,1 89,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール 誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のも の)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,61

42,544号明細書,特公昭45-555号公報,同5 1-10983号公報,特開昭51-93224号公 報,同55-17105号公報,同56-4148号公 報, 同55-108667号公報, 同55-15695 3号公報,同56-36656号公報などに記載のも の)、ビラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特 許第3,180,729号明細書, 同4,278,746号明細 書,特開昭55-88064号公報,同55-8806 5号公報,同49-105537号公報,同55-51 086号公報, 同56-80051号公報, 同56-8 10 -21H, 23H-ポルフィリン銅(II); 5, 10, 8141号公報,同57-45545号公報,同54-112637号公報, 同55-74546号公報などに 記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第 3,615,404 号明細書,特公昭51-10105号公 報,同46-3712号公報,同47-25336号公 報,特開昭54-53435号公報,同54-1105 36号公報, 同54-119925号公報などに記載の もの)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,4 50 号明細書, 同3,180,703 号明細書, 同3,24 0,597 号明細書, 同3,658,520 号明細書, 同4,2 20 32,103号明細書,同4,175,961号明細書,同 4,012,376号明細書,特公昭49-35702号公 報,同39-27577号公報,特開昭55-1442 50号公報,同56-119132号公報,同56-2 2437号公報, 西独特許第1,110,518号明細書な どに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特 許第3,526,501 号明細書などに記載のもの)、オキ サゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書な どに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開 昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオ レノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに 記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3.71 7,462 号明細書、特開昭54-59143号公報、同 55-52063号公報, 同55-52064号公報, 同55-46760号公報,同55-85495号公 報,同57-11350号公報,同57-148749 号公報などに記載されているもの)、スチルベル誘導体 (特開昭61-210363号公報, 同61-2284 51号公報, 同61-14642号公報, 同61-72 255号公報, 同62-47646号公報, 同62-3 6674号公報,同62-10652号公報,同62-30255号公報, 同60-93445号公報, 同60 -94462号公報, 同60-174749号公報. 同 60-175052号公報などに記載のもの) などを挙 げることができる。

【0044】これらの化合物を正孔伝達化合物として使 用することができるが、次に示すボルフィリン化合物 (特開昭63-295695号公報などに記載のもの) 及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合 物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53- 50 電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物から

27033号公報, 同54-58445号公報, 同54 -149634号公報, 同54-64299号公報, 同 55-79450号公報,同55-144250号公 報,同56-119132号公報,同61-29555 8号公報, 同61-98353号公報, 同63-295 695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級 アミン化合物を用いることが好ましい。

【0045】該ポルフィリン化合物の代表例としては、 ポルフィリン; 5, 10, 15, 20-テトラフェニル 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフ ィリン亜鉛(II);5,10,15,20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) −21H, 23H-ポルフ ィリン;シリコンフタロシアニンオキシド;アルミニウ ムフタロシアニンクロリド;フタロシアニン(無金 属);ジリチウムフタロシアニン;銅テトラメチルフタ ロシアニン:銅フタロシアニン:クロムフタロシアニ ン;亜鉛フタロシアニン;鉛フタロシアニン;チタニウ ムフタロシアニンオキシド;マグネシウムフタロシアニ ン:銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。 また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化 合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフ ェニルー(1, 1'ービフェニル)-4, 4'ージアミ ン; N, N' -ビス (3-メチルフェニル) - N, N'ージフェニルー〔1, 1'ービフェニル〕-4, 4'-ジアミン; 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフ ェニル) プロパン: 1, 1-ビス(4-ジーp-トリル アミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' ーテトラーpートリルー(1, 1'ービフェニル)ー 4, 4'-ジアミン; 1, 1-ビス (4-ジ-p-トリ ルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビ ス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニ ルメタン;ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル) フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ (4-メトキシフェニル)-(1,1'-ビフェニル) -4, 4'-ジアミン; N, N, N', N'-テトラフ ェニルー4, 4'ージアミノジフェニルエーテル; 4、 4'-ビス(ジフェニルアミノ) クオードリフェニル; N, N, N-トリ (p-トリル) アミン: 4-(ジ-p ートリルアミン) -4' - (4 (ジ-p-トリルアミ ン) スチリル] スチルベン; 4-N, N-ジフェニルア ミノー(2-ジフェニルビニル)ベンゼン:3-メトキ シー4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン; N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0046】上記EL素子における該正孔注入輸送層 は、これらの正孔伝達化合物一種又は二種以上からなる 一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種 の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであっ てもよい。一方、前記(3)の構成のEL素子における

Ж

なるものであって、陰極より注入された電子を発光層に 伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物 について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任 意のものを選択して用いることができる。該電子伝達化*

【0048】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

[0049]

【化21】

【0052】などのジフェニルキノン誘導体〔「ポリマ ー・プレプリント(Polymer Preprints),ジャパン」第 37巻、第3号、第681ページ(1988年)などに 記載のもの〕、あるいは

[0053] 【化23】

$$A r' \xrightarrow{N-N} A r^2$$

$$A r^{3} \xrightarrow{N-N} A r^{4} \xrightarrow{N-N} A r^{5}$$

$$0 \qquad \cdots \qquad (111)$$

【0056】〔式中、Ar¹~Ar³及びAr³は、そ れぞれ独立に置換又は無置換のアリール基を示し、Ar * は置換又は無置換のアリーレン基を示す。〕で表され

* 合物の好ましい例としては、 [0047] 【化20】

※【0050】などのチオピランジオキシド誘導体、

10 [0051]

【化22】

★【0054】などの化合物〔「ジャーナル・オブ・アプ ライド・フィジックス(J.Apply.Phys.)」第27巻, 第269頁(1988年)などに記載のもの〕や、アン トラキノジメタン誘導体(特開昭57-149259号 公報, 同58-55450号公報, 同61-22515 1号公報, 同61-233750号公報, 同63-10 30 4061号公報などに記載のもの)、フレオレニリデン メタン誘導体(特開昭60-69657号公報, 同61 -143764号公報, 同61-148159号公報な どに記載のもの)、アントロン誘導体(特開昭61-2 25151号公報、同61-233750号公報などに 記載のもの) また、次の一般式 (II) 又は (III) [0055] 【化24】

... (11)

してはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アント ラニル基、ベリレニル基、ビレニル基などが挙げられ、 アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビ る電子伝達化合物が挙げられる。とこで、アリール基と 50 フェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、

ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては 炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコ キシ基又はシアノ基などが挙げられる。この一般式(I I) 又は (III)で表される化合物は、薄膜形成性のもの * *が好ましい。一般式(II)又は(III)で表される化合物 の具体例としては、

[0057]

【化25】

$$\bigcirc \qquad N - N \qquad \cdots \qquad (t - BuPBD)$$

[0058]

※ ※ (化26)

[0059]

★ ★ 【化27】

【0060】など、「App1. Phys. Lett.」第55巻、 第1489ページ(1989年) に開示されているオキ サジアゾール誘導体などを挙げることができる。なお、 正孔注入輸送層及び電子注入層は電荷の注入性、輸送 性、障壁性のいずれかを有する層であり、上記した有機 材料の他にSi系、SiC系、CdS系などの結晶性な いし非結晶性材料などの無機材料を用いることもでき る。有機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層 は、発光層と同様にして形成することができ、無機材料 を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は真空蒸着法や スパッタリングなどにより形成できるが、有機及び無機 のいずれの材料を用いた場合でも発光層のときと同様の 理由から真空蒸着法により形成することが好ましい。

方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。 前記の陽極/発光層/陰極からなるEL素子の作製法に ついて説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物 40 質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好 ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、 蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極 を作製したのち、この上に発光材料である一般式(1) で表されるスチリルアミン化合物の薄膜を形成させ、発 光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例 えばスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがある が、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成し にくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の 薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件 【0061】次に、本発明のEL素子を作製する好適な 50 は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆

積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なる が、一般にボート加熱温度50~400℃, 真空度10 -'~10-'Pa, 蒸着速度0.01~50nm/sec. 基板温度 - 50~+300℃. 膜厚5 n m ないし5 μ m の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形 成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以 下、好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるよ うに、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形 成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得 られる。なお、このE L 素子の作製においては、作製順 10 のち、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜 序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製すること も可能である。

【0062】また、一対の電極間に正孔注入輸送材料、 発光材料、電子注入材料を混合させた形で電極間に挟持 させ発光層とした、陽極/発光層/陰極からなる素子の 場合の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽 極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送材料、発 光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾールなどの 結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液か ら浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上 20 光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆 に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。と こで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる 素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄 膜を形成させてもよい。あるいは、正孔注入輸送材料、 電子注入材料及び発光材料を同時蒸着させ発光層とし、 その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。 【0063】次に、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰 極からなるEL素子の作製法について説明すると、ま ず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成した のち、その上に、正孔伝達化合物からなる薄膜をスピン 30 コート法などにより形成し、正孔注入輸送層を設ける。 この際の条件は、前記発光材料の薄膜形成の条件に準じ

ればよい。次に、この正孔注入輸送層の上に、順次発光 層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様にして 設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、 とのEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、 陰極,発光層,正孔注入輸送層,陽極の順に作製すると とも可能である。さらに、陽極/正孔注入輸送層/発光 層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法につい て説明すると、まず、前記のEL素子の作製の場合と同 様にして、陽極、正孔注入輸送層、発光層を順次設けた をスピンコート法などにより形成して、電子注入層を設 け、次いでとの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合 と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得ら れる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序 を逆にして、陽極,電子注入層,発光層,正孔注入輸送 層、陽極の順に作製してもよい。

【0064】このようにして得られた本発明の有機EL 素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+, 陰極 を-の極性として電圧1~30 V程度を印加すると、発 の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じ ない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が +, 陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、 印加する交流の波形は任意でよい。

[0065]

【実施例】更に、本発明を製造例及び実施例により詳し く説明する。

製造例1 スチリルアミン化合物の製造 次に示す反応式に従ってスチリルアミン化合物(1)を 製造した。

[0066]

【化28】

P(OCH2CH3)3

- CH2Br

 $(CH_3)_3 COK$, DMSO $N \longrightarrow CH \longrightarrow CH$

【0067】4, 4'-EZ(プロモメチル)-1, 1':4', 1"-9-7ェニル8.3 g(0.02 モル) と亜リン酸トリエチル10.6 g(0.06 4 モル) とを125 Cで反応させたのち、n-ヘキサン100 ミリリットルで洗浄後、白色沈殿を得た。 得られた白色沈殿は収量10 g(収率9 4%),融点15 8 \sim 160 C であった。また、プロトン核磁気共鳴[1 H-NMR, 基準:テトラメチルシラン(TMS),溶媒:CDC 1,〕測定の結果、

(CH3CH2O)2PH2C

 δ =7.1 \sim 7.3 p p m (m, 12H, 中心のターフェニレン環のH)

 δ = 4.0 p p m (q, 8 H, エトキシ基の-CH, の H)

 δ = 3.2 p p m (d, 4 H, ³¹ P – C H, ∂ η ∂ ∂ U ∂ ∂ H, J = 20 H z)

スチリルアミ

40 δ=1.2 p p m (t, 12 H, エトキシ基の-CH, の H)

であった。次に、このホスホン酸エステル1.9g(0.0035モル),4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド2.5g(0.0091モル)及びカリウム tーブトキシド0.86g(0.0077モル)をジメチルスルホキシド(DMSO)30ミリリットルに懸濁し、室温(20~25℃)にて反応させた。得られた反応物を一晩放置後、メタノール40ミリリットルと水10ミリリットルとの混合液を添加し、析出した黄色粉末をろ過して得られたろ塊をシリカゲルカラムにて精製した。そ

の結果、得られた黄色粉末は収量1.5g(収率55 %), 融点272.5~274℃であった。さらに、この 黄色粉末をボート温度350℃にて昇華精製し、これを トルエン再結晶したものをサンプルとして用いた。ま た、プロトン核磁気共鳴〔 'H-NMR, 基準:テトラ メチルシラン (TMS), 溶媒: CDC1,] 測定の結 果、

 $\delta = 6.9 \sim 7.6$ ppm (m, 44H, 中心ターフェニレ ン、ビニル、末端トリフェニルアミンのH) であった。元素分析の結果〔()は計算値〕、C58H 10 と同様な操作を行い、第1表に示す物性を有する各種化 44 N2 として

C: 90.72% (90.59%) H: 5.57% (5.77%)

N: 3.71% (3.64%) であった。さらに、質量分析の結果 $m/z = 768 (M^*: z = 1)$, $384 (M^{**}: z =$ 2)

であった。以上から、目的のスチリルアミン化合物 (1)が得られていることが確認された。

【0068】製造例2~7

製造例1において、対応するアルデヒド及びホスホン酸 エステルを第1表に示すように変えた以外は、製造例1 合物を製造した。

[0069] 【表1】

	41			42		
第 1 表-1	ホスホン酸エステルの種類	(B10), PH2 C (B1),	(Bt0),PH,C (Bt0),PH,C (H,P (OBt)),	(Et0) ₂ PH ₂ C	(Bt0), PH2C CH2 0 CH3 0 CH2 0	
	アルデヒドの種類	0H0 — (C) — (CH0	О — N — С Н О	E t	E t	E t : - C H , C H ,
	製造例	2	က	4	ည	

【0070】 【表2】

【0071】 【表3】 44

			43	(23)
第 1 表 2	ホスホン酸エステルの種類	(Bt0), PH2C CH3 0 (Bt1);	(Bt0), PH2 C (Bt0), PH2 C (Bt1), 2	10
	アルデヒドの種類	E-Z-C	C H 2	30
	製造例		7	

製造例	化合物の	化合4	物の特性
	種類	性 状	融 点(℃)
2	(2)	黄色粉末	2 3 2 ~ 2 3 4. 5
		(緑色蛍光)	
3	(3)	黄色粉末	3 1 4. 5 ~ 3 1 6
		(青緑蛍光)	
4	(13)	淡黄色粉末	3 0 0 <
		(青緑蛍光)	
5	(14)	淡黄白色粉末	284~285
		(青色蛍光)	
6	(15)	白色粉末	3 0 0 <
		(青紫蛍光)	
7	(16)	黄色粉末	3 0 0 <
		(緑色蛍光)	

【0072】実施例1(発光材料としての検討)

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板上に蒸着法 により厚さ100nmのITO膜(陽極に相当)を設け たものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソ プロピルアルコールで5分間超音波洗浄し、さらに純水 中で5分間超音波洗浄したのち、UVイオン洗浄器(サ ムコインターナショナル社製)にて基板温度150℃で 20分間洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで 板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ボートに $N, N' - \forall X (4 - x + y + y + z + z + w) - N, N' - y$ フェニルー [1, 1'ービフェニル] -4, 4'ージア ミン (以下、TPD (P) と略す。) を200mg入 れ、さらに別のモリブテン製の抵抗加熱ボートに製造例 1で得られた化合物(1)で表される4,4"ービス $[2 - \{4 - (N, N - y) = x = y = y]$ ビニル] -1, 1':4', 1"-ターフェニル (DP AVTPと略す。)を200mg入れた。

【0073】次いで、真空槽を4×10⁻¹Paで減圧し たのち、TPD(P)の入った前記加熱ボートに通電し て215℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 n m/秒で TPD(P)を蒸着して膜厚60nmのTPD(P)層 を設けた。この際の基板温度も室温であった。このよう にして設けたTPD(P)層が、正孔注入輸送層に該当 する。次いで、DPAVTPの入った前記加熱ボートに 通電して350℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 n m /秒で上記TPD(P)層の上に蒸着して膜厚40nm の発光層を設けた。

【0074】次に、これら2層の有機物層を積層した透 50 【0075】実施例2~7(発光材料としての検討)

明支持基板を真空槽から取り出し、発光層の上にステン レススチール製のマスクを配置して再び基板ホルダーに 固定した。次いで、モリブテン製の抵抗加熱ボートにト リス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、A1 q , と略す。)を200mgを入れて真空槽にて蒸着し **た。さらに、マグネシウムリボン1gを入れたモリブデ** ン製の抵抗加熱ボートと銀ワイヤー500mgを入れた タングステン製バスケットとを真空槽に装着した。その 乾燥して市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基 30 後、真空槽を1×10¹Paまで減圧した。減圧後、A 1 q , を入れたボートを270℃まで加熱し、蒸着速度 0.1~0.3 n m/秒で発光層上にAlq」を蒸着して膜 厚20nmのAlq,層(電子注入層に相当)を設け た。続けて、銀ワイヤー入りのバスケットに通電して蒸 着速度0.1 n m/秒で銀を蒸着させると同時にマグネシ ウムリボン入りのボートに通電して蒸着速度1.4~2.0 nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この二元同時蒸着 により、A1a、層上に膜厚150nmのマグネシウム - 銀層(陰極に相当)が形成された。この素子のITO 40 電極を陽極とし、マグネシウム-銀層を陰極として、直 流4 Vを印加したところ、電流密度が15.9 ミリアンペ ア/cm゚の電流が流れ、ピーク波長500mmの青気 味緑色の発光を得た。このときの輝度は $82cd/m^{i}$ であり、発光効率は0.4ルーメン/♥であった。得られ た発光は、DPAVTPの固体蛍光(入゚゚ *** = 500 nm)とほぼ一致することからDPAVTPからの発光 と確認された。作製した素子について、空気中に放置し た結果、一ヶ月間経過しても結晶化することなく、均一 な薄膜が維持されていた。

47 実施例1において、発光材料として第2表に示す化合物

*【0076】 【表4】

を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施した。 その結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例	発光材料	電 圧	電流密度	発光輝度	発光色
	化合物の種類	(Y)	(mA/cm²)	(cd/m²)	
2	(2)	8	2 0	1 0 0	青緑
3	(3)	7	3 5	2 1 0	緑気味青
4	(13)	7	4 0	1 8 0	緑気味青
5	(14)	6. 5	2 5	1 0 0	緑気味青
6	(15)	5. 6	2 5	1 3 0	青
7	(16)	7. 5	3 5	3 0 0	青

【0077】また、得られた素子は、空気中に放置した 20 結果、いずれも一ヶ月間経過した後も結晶化は観察されなかった。

【0078】実施例8(正孔注入輸送材料としての検討)

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上に、IT 〇を蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの〔HO YA(株)製〕を透明支持基板とした。次いで、この透 明支持基板をプロビルアルコール、純水、イソプロビル アルコールを用いて順次超音波洗浄を行ったのち、乾燥 窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。さらに、 この透明支持基板をUV/O2 ドライストリッパー〔サ ムコインターナショナル社製〕で3分間処理し、基板表 面の有機物を除去した。との透明支持基板を市販の蒸着 装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定 し、モリブデン製の抵抗加熱ボートに8-ヒドロキシキ ノリンのアルミニウム錯体(Alq)を200mg入 れ、また別のモリブデン製ボートに正孔注入材料〔化合 物(2)〕を200mg入れて真空槽を1×10⁻¹Pa まで減圧した。その後、化合物(2)入りの前記ボート 透明支持基板上に蒸着して、膜厚60mmの正孔注入層 を製膜した。この際の基板温度は室温であった。

【0079】次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層上に、もう一つのボートよりAlqを発

光層として50nm積層蒸着した。この際のボート温度 は240~250℃、蒸着速度は0.2~0.4 n m/秒、 基板温度は室温であった。このようにして積層蒸着した ものを真空槽より取り出し、ステンレススチール製のマ スクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次に、モ リブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1g を入れ、また別のタングステン製の抵抗加熱フィラメン トに銀500mgを装着した。その後、真空槽を2×1 O-1Paまで減圧し、上記フィラメントを加熱して銀を 蒸着速度0.1~0.2 n m/秒で、同時にもう一方のボー 30 トも加熱しマグネシウムを蒸着速度1~2nm/秒で蒸 着した。このようにして、マグネシウムと銀の混合金属 電極を発光層上に150mm積層蒸着し対向電極とし た。この混合金属電極を陰極、IT〇電極を陽極として 直流8Vを印加した結果、電流が20mA/cm²程度 流れ、緑色の均一光を得た。分光測定の結果、発光輝度 は800cd/m¹, 発光効率は1.6ルーメン/Wであ

【0080】実施例9~11(正孔注入輸送材料としての検討)

を330℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 n m/秒で 40 実施例8において、正孔注入材料として第3表に示す化透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 n mの正孔注入層 合物を用いたこと以外は、実施例8と同様にして実施しを製膜した。この際の基板温度は室温であった。 た。その結果を第3表に示す。

[0081]

【表5】

第 3 表

実施例	正孔注入材料	電 圧	電流密度	発光輝度
	化合物の種類	(V)	(mA/cm²)	(cd/m²)
9	(3)	1 0	5 0	1, 0 0 0
10	(14)	7	4 0	1, 4 0 0
11	(15)	8	3 3	980

[0082]

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、正孔輸送性に 優れるとともに、素子化しても結晶化することのない熱 安定性の良好な特定構造のスチリルアミン化合物を含有 しており、薄膜性に優れる特徴を有している。

50